



NOTICE TO SUBMIT RESPONSE

Patent Applicant

Name: Electronics and Telecommunications Research Institute et al., (Applicant
Code: 319980077638)
Address: 161 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon

Attorney

Name: Young-pil Lee et al.
Address: 2F Cheonghwa Bldg., 1571-18 Seocho-(3)dong, Seocho-ku, Seoul,
Korea

Application No.: 10-2001-0047452

Title of the Invention: Bisphenylene-spirobifluorene compounds, method for synthesizing the same, and electroluminescence material and device having the same

According to Article 63 of the Korean Patent Law, the applicant is notified that the present application has been rejected for the reasons given below. Any Argument or Amendment which the applicant may wish to submit, must be submitted by April 25, 2004. An indefinite number of one-month extensions in the period for submitting a response may be obtained upon request, however no official confirmation of the acceptance of a request for an extension will be issued.

Reasons

1. Subject matters as recited in the claims are considered to be the same as those disclosed in the following document that was published in domestic or foreign countries prior to the filing date of the subject application. Therefore, this application is unpatentable under Article 29(1)(ii) of the Korean Patent Law.

a) Claims 1 and 3 relate to bisphenylene-spirobifluorene compounds. However, among the bisphenylene-spirobifluorene compounds, one in which X1R1 and X2R2 are at 3' and 6'-positions, X1 and X2 are each carbon, and R1 and R2 are each an alkyl group is the same as that disclosed in Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei. 11-273863 (October 8, 1999, referred to as "cited reference", hereinafter) that was published prior to the filing date of the subject application.

b) Claims 4 and 5 relate to a method of preparing a bisphenylene-spirobifluorene compound. However, the method is the same as that disclosed in the cited reference.

c) Claims 6 through 9 relate to an electroluminescence (EL) material comprising a bisphenylene-spirobifluorene compound and an EL device comprising a light-emitting layer interposed between a cathode and an anode and containing a bisphenylene-spirobifluorene compound. However, the EL material and EL device are the same as those disclosed in the cited reference.

2. The invention as recited in the claims could have been easily invented by one of ordinary skill in the art prior to the filing of the application, and thus this application is rejected according to Article 29(2) of the Korean Patent Law for the following reasons.

Claims 1 through 9 relate to a bisphenylene-spirobifluorene compound, a method for synthesizing the same, and an EL material and an EL device having the same. However, these subject matters are disclosed in the cited reference. In comparison between the two inventions:

(a) In connection with the compound as recited in claims 1 through 3 of the present invention, the two inventions are the same in terms of a parent moiety (bisphenylene-spirobifluorene), a substituent (phenyl group) at 2 and 7 positions, and R2 (alkyl group). Although the present invention somewhat differs from the cited reference in terms of substituents X1 and X2 (carbon for the cited reference and oxygen, nitrogen, or sulfur for the present invention), the substitution of carbon with nitrogen, oxygen, or sulfur, based on the same parent moiety, can be easily carried out by ordinary persons skilled in the art. Therefore, the constitution of the present invention is easily deduced from the cited reference. Also, since the compounds of the two inventions are used in EL devices, the present invention is not considered to have remarkable acting effects.

(b) In connection with the method as recited in claims 4 and 5 of the present invention, the two inventions are the same in terms of a parent moiety of a starting (product) material and a reaction process. Although the present invention somewhat differs from the cited reference in terms of substituents X1 and X2, ordinary persons skilled in the art can easily implement the present invention based on the method disclosed in the cited reference. Therefore, the constitution of the present invention can be easily deduced from the cited reference. Also, it is not considered that the yield of the present invention is a remarkably high, relative to that of the cited reference.

(c) In connection with the use as recited in claims 6 through 9 of the present invention, the inventiveness of the bisphenylene-spirobifluorene compound cannot be allowed as described in section 2(a). A use of the bisphenylene-spirobifluorene compound as an EL material (device) is disclosed in the cited reference.

Therefore, one of ordinary skill in the art could easily invent the subject matters of the invention from the cited reference, and thus, this application is rejected according to Article 29(2) of the Korean Patent Law.

Enclosure: Japanese Patent Laid-Open Publication No. hei 11-273863
(October 8, 1999, cited reference)

25 February 2004

Yong Kim/Examiner
Jang-kang Kim/Examiner
Organic Chemistry Part
Chemistry and Biotechnology Examination Division
Korean Industrial Property Office

p. 2, 5

출력 일자: 2004/2/26

발송번호 : 9-5-2004-006723794

수신 : 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2

발송일자 : 2004.02.25

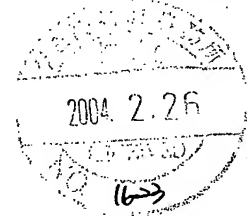
층(리&목특허법률사무소)

제출기일 : 2004.04.25

이영필 귀하

137-874

특허청 의견제출통지서



출원인 명칭 한국전자통신연구원 (출원인코드: 319980077638)

주소 대전 유성구 가정동 161번지

대리인 성명 이영필 외 1 명

주소 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2층(리&목특허법률사무소)

출원번호 10-2001-0047452

발명의 명칭 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물 및 그 제조 방법과이로부터 얻어지는 전기발광 재료 및 소자

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장 승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

1. 이 출원의 특허청구범위에 기재된 사항은 그 출원전에 국내 또는 국외에서 반포된 아래의 간행물에 기재된 발명이므로 특허법 제29조제1항제2호의 규정에 해당되어 특허를 받을 수 없습니다.

<아래>

가. 청구항 제1항 및 제3항은 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 청구하고 있으나 청구하고 있는 화합물중 X_1R_1 및 X_2R_2 가 3' 및 6'에 위치하고 X_1 및 X_2 가 탄소, R_1 및 R_2 가 알킬인 화합물이 본원발명 출원전에 반포된 간행물인 일본 공개특허공보 제11-273863호(1999.10.8.; 이하 "인용발명"이라함)에 기재된 화합물과 동일합니다.

나. 청구항 제4항 및 제5항은 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 제조방법을 청구하고 있으나, 청구하고 있는 제조방법이 인용발명에 기재된 화합물의 제조방법과 동일합니다.

다. 청구항 제6항 내지 제9항은 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 포함하는 전기발광재료 및 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물을 함유하고 양극, 음극 사이에 게재되어 있는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기발광 소자를 청구하고 있으나, 청구하고 있는 전기발광 재료 및 전기발광소자가 인용발명의 그것과 동일합니다.

2. 이 출원의 특허청구범위에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

<아래>

본원발명 특허청구범위 제1항 내지 제9항은 그 기재내용을 요지하여 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기발광재료 및 전기발광소자를 청구하고 있으나, 본원발명 화합물이 인용발명 1에 공지되어 있는바 이를 비교하여 보면,

가. 제1항 내지 제3항의 화합물에 있어서

OV 16377.

양자의 모핵(비스페닐렌-스피로비플루오렌), 2 및 7번 위치의 치환기(페닐 그룹) 및 R₂(알킬그룹)가 동일하고 다만, 치환기 X₁ 및 X₂에 있어서, 인용발명은 탄소이고 본원발명은 산소, 질소 또는 황등인 차이만 있으나, 모핵의 구조는 동일성을 유지하고 있는 상태에서 탄소를 질소, 산소 또는 황으로 치환하는 정도의 기술은 당업자가 필요에 따라 용이하게 채택 가능한 것으로 구성상의 곤란성이 인정되지 아니하고, 양자 화합물 공히 전기발광소자에 사용되고 있어 효과의 현저성도 인정되지 아니하고,

나. 제4항 내지 제5항의 제조방법에 있어서

출발(생성)물질의 모핵 및 처리수단이 동일하고, 다만 치환기 X₁ 및 X₂에 있어서 미차는 있으나 이는 당업자가 인용발명에 기재된 제조방법을 중심으로 필요에 따라 용이하게 실시할 수 있는 것으로 구성상의 곤란성이 인정되지 아니하고, 수율에 있어서도 본원발명의 제조방법이 인용발명의 그것에 비해 현저하다고 인정되지 아니하고,

다. 제6항 내지 제9항의 용도에 있어서

상기 거절이유 "2의 가"에서 살핀바와 같이 비스페닐렌-스피로비플루오렌 화합물의 특허성이 인정되지 아니하고 화합물의 전기발광재료(소자)에 사용된다는 점이 인용발명에 기재되어 있습니다.

따라서 본원발명은 당해기술분야의 통상의 지식을 가진자가 상기 인용발명으로부터 용이하게 발명할 수 있는 것으로 인정되는바 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[첨 부]

첨부1 일본 공개특허공보 제11-273863호(1999.10.8.; 인용발명) 끝.

2004.02.25

특허청

화학생명공학심사국

유기화학심사담당관실

심사관 김용



심사관 김장강



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042)481-8148 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273863

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06
C09K 11/06
C09K 11/06
H05B 33/22

(21)Application number : 10-077456

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 25.03.1998

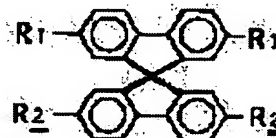
(72)Inventor : TOKITO SEIJI
TAGA YASUNORI
SAWAKI YASUHIKO
KIMURA MAKOTO
INOUE SHINICHIRO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To freely incorporate electron transport property, hole transport property and luminous properties and improve heat resistance by including an asymmetrical spiro compound having a fluorine skeleton in at least one layer from among organic compound layers.

SOLUTION: This electroluminescent element is composed of one or multiple organic compound layers caught by a positive electrode and a negative electrode and at least one layer from among these layers is formed from an asymmetrical spiro compound expressed by a formula. In the formula, the asymmetrical spiro compound is formed by providing substituted groups which are different from each other for R1 and R2. R1 and R2 each are selected from a hydrogen atom, alkyl group, phenyl group, substituted phenyl group, diarylamino group, heterocycle group or substituted heterocycle group. Thereby, electron transport property, hole transport property, electron transport property and luminous function can be selected and appropriately imparted to the organic compound layers. In addition, because the asymmetrical spiro compound has a nonplanar molecular structure, it has high glass transition point and is superior in heat resistance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-273863

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
C 0 9 K 11/06	6 1 5	C 0 9 K 11/06	6 1 5
	6 2 0		6 2 0
	6 5 5		6 5 5
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-77456

(22)出願日 平成10年(1998)3月25日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番
地の1

(72)発明者 時任 静士

愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓

愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 沢木 泰彦

愛知県日進市岩崎町石米56-404

(74)代理人 井理二 大川 宏

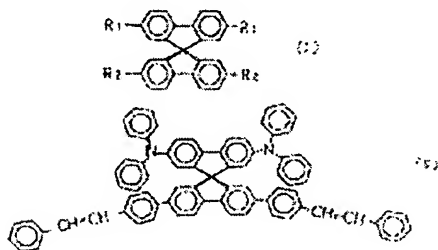
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】 (修正有)

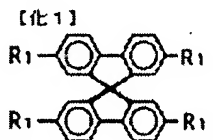
【課題】 正孔輸送機能、発光機能、電子輸送機能を自由に選択できる材料を開発し、耐熱性に優れた有機電界発光素子を得る。

【解決手段】 陽極と陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層とからなる有機電界発光素子において、有機化合物層のうち少なくとも一層が一般式1、例えば式5のフルオレン骨格を持つ非対称スピロ化合物を有する有機電界発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極と陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が下記の化1式の一般式で表されるフルオレン骨格を持つ非対称スピロ化合物を有することを特徴とする有機電界発光素子。



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在の情報メディアの急速な発展に伴いできるだけ多くの情報を正確に、かつ快適に人間に伝えるためのディスプレイデバイスへの革新的要求はとどまるところを知らない。既存のブラウン管（CRT）や液晶ディスプレイ（LCD）に加えてプラズマディスプレイの技術の進歩も目を見張るものがある。従来のデバイスでは達し得ない個性的な高性能デバイスの出現が期待されている。その候補として、特に小型のディスプレイとして有機電界発光（EL）素子とフィールドエミッションディスプレイ（FED）が注目されている。この電界発光素子は、透明な陽極上に形成されたわずか100nm程度の厚みの蛍光性有機薄膜と、金属陰極とからなる薄膜素子に数Vの直流電圧を印加すると1A/cm²近い大きな電流を素子に流すことができ、有機薄膜の蛍光色に対応した明るい発光が得られる。

【0003】 この有機電界発光素子の特徴を列挙すると、1. 非常に薄い、2. 自発光、3. 低電圧直流駆動、4. 光速応答、5. フルカラー、6. 環境に優しいなどを列挙することができる。この有機電界発光素子は、有機物質を能動的な電子材料として活用した本格的なデバイスであり、マルチメディア対応のディスプレイとして期待されている。

【0004】 ところで、蛍光性の有機物質に電流を流して発光させようとした研究は、1960年代から行われており、その基本的概念はほぼ確立されていた。しかし、研究対象となった有機物質はアントラセンなどの単結晶であるため、十分な電流を注入することが困難であり、実験上の再現性の問題もあってあまり活発な研究はなされなかった。1987年、イーストマンコダック社から2種類の蛍光性の有機超薄膜を積層した電界発光素子が、わずか10V以下の直流電圧印加で1000cd/m²以上の発光を示すという革命的報告がなされた。この報告は電子的性質の異なる2種類の薄膜の組み合わせと、適切な電極の選択というアイデアによって、それまで基礎研究でしかなかった有機電界発光を実用化を意図した応用研究へ導いた。この報告をきっかけに九州大学での有機電界発光素子の研究が本格化し、国内における研究をリードしたのは周知の事実である。これらの有機材料は低分子系のものであるが、高分子を利用した有機電界発光素子の研究も1980年頃から始まり、共役系高分子を中心に欧米で活発に行われている。

【0005】 低分子系、高分子系の有機材料ともに高効率、多色化、高耐久性を目指し多種多様な既存材料の発掘や、新規材料の開発が進められている。しかし、現状は低分子系の有機材料の電界発光素子の研究開発の方がかなり先行している。素子の構成としては図1の4種類が代表的である。用いる有機材料の特性によって最適構造が異なる。

【0006】 イーストマンコダック社の研究発表から今年で11年目になる。その間、国内の電気、化学系企業、大学、国立研究所の参入による研究開発が活性化され、わずか10年の研究開発期間であったが多くの研究者や技術者の努力によって、数年前までは夢と思われた有機薄膜を活用した能動的デバイスが現実のものとなった。

【0007】 しかしながら、実用化されたディスプレイは緑色発光のモノカラーで、また高温耐久性の面からは十分なものとはいえない。今後、他のディスプレイと融合していく上では、耐久性の改善とフルカラー化が必要不可欠となっている。有機電界発光素子の安定性や耐久性は、素子を構成する有機薄膜の膜構造の安定性が重要であることが知られている。通常、有機薄膜はアモルファス状態で形成されるため、安定にアモルファス状態を保持できる。つまりガラス転移温度が高い材料が優れた耐熱性材料といえる。

【0008】 有機薄膜を構成する有機化合物層は、正孔輸送機能化合物、電子輸送機能化合物、発光機能化合物が用いられ、一つの化合物で前記の特性を持つことが望ましいが、通常はそれらを積層して形成される。代表的な正孔輸送材料として、芳香族アミン化合物がある。特に、トリフェニルアミンの2重体であるTPDは国内外で代表的な正孔輸送材料として研究された。このTPDは真空蒸着によって容易にアモルファスの均質な薄膜を基板上に形成できる。しかし、この材料の問題はガラス転移温度（T_g）が低い（約60℃）ために室温条件下でも長時間経つと結晶化して不均一な膜に変化してしまうことである。結晶化に伴う膜構造の変化は、EL素子にとって致命的である。そこで安定な膜構造を維持できる、つまりT_gの高い正孔輸送材料の研究が芳香族アミンを中心に進められた。電子輸送材料についても同様なことがいえる。代表的なのはオキサジアゾール（POD、BND）やトリアゾール構造（TAZ）を含む化合物である。しかし、これらの材料の多くは結晶化しやす

い性質があるため安定な素子を得ることが難しい。また、駆動電圧が高くなることや耐久性の点で問題があるとの指摘もある。

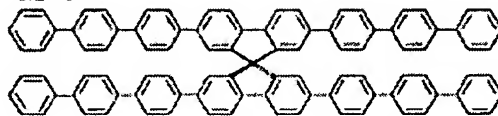
【0009】有機薄膜を構成する材料のT_gを高める方法として、化合物の分子構造に分岐や、非平面性を導入することで、分子間の凝集力を小さくして結晶性を低下させる方法が取られている。スターバースト状やスピロ構造の化合物がその代表である。特に、このスピロ構造は著しく非平面的な分子構造となり、耐熱性の高い材料が開発できる。例えば、トリフェニルアミンやオキサジアゾールさらにはオリゴフェニレンのスピロ化合物は、正孔輸送、電子輸送、発光材料となる。しかし、報告されているスピロ化合物は、同じ構造単位を2つ結合させた構造となっているため、電子的に一つの性質しか示さ

ない。一般には発光材料の場合は発光性と電子輸送性あるいは正孔輸送性が必要である。また、電子と正孔の両荷電キャリアを輸送できるバイポーラ分子では有機層が単層構造となり高効率化が可能となる。

【0010】最近、ヘキスト社から(Polymer Preprint, 38(1997)349)分子構造に分岐状、非平面性を導入することで分子間の凝集力が小さくなり、結晶性を低下させるスピロ構造を取り入れた化合物が紹介された。ここで紹介された化合物は、化2式に示すように、同じ構造単位を2つ結合したものであり、1つの性質しか示さないものである。

【0011】

【化2】



【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記したスピロ化合物は構造的には優れた安定性を有するが、電子的な面では十分な特性の材料が開発されていない。基本単位が電子輸送性の場合には電子輸送性のみ、発光性の場合には発光性のみを有する。本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、電子輸送性、正孔輸送性、発光性を自由に組み込むことができる耐熱性の優れた有機材料を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の電界発光素子は、陽極および陰極と、これに挟持された一層または複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が化1式の一般式で表されるフルオレン骨格を持つ非対称スピロ化合物を有することを特徴とする。

【0014】化1式中、R1とR2とが互いに異なる置換基を持つことで非対称スピロ化合物が形成される。R1とR2は水素、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ジアリールアミノ基あるいは複素環基、置換複素環基から選ばれ、置換フェニル基、縮合多環式芳香族環基や置換複素環基を適宜選択することにより、電子的、光学的物性を制御することができる。その結果、目的とする発光素子設計が非常に容易となる。また、フェニル基、複素環基にはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、水酸基が結合していてもよい。

【0015】但し、R1とR2は異なることが電子輸送性、正孔輸送性、発光性を自由に組み込むためには重要である。たとえば、R1にジフェニルアミノ基でR2がオキサジアゾール構造とすると、電子輸送性の発光材料となる。R1がジフェニル基でR2がジフェニルアミノ基の

場合は正孔輸送性の発光材料となる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の電界発光素子は、陽極および陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層とよりなり、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が非対称スピロ化合物で構成されている。前記有機化合物層の一層は、フルオレン骨格を有するスピロ化合物で形成されておりフルオレン骨格に結合している置換基R1、R2により非対称性が付与できる。すなわち、R1とR2とは異なる置換基を選択して結合させることで、非対称スピロ化合物となり、前記有機化合物層に、正孔輸送性、電子輸送性、発光性の機能を選択して適宜付与することが可能となる。また、この非対称スピロ化合物は非平面的な分子構造であるためガラス転移温度が高く耐熱性に優れる。

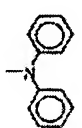
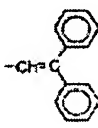
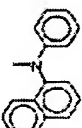
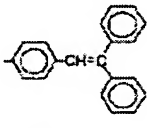
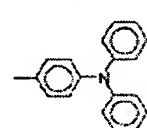
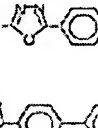
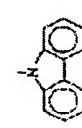
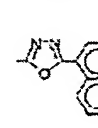
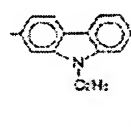
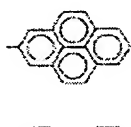
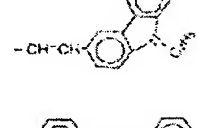
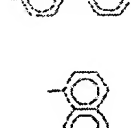
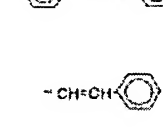
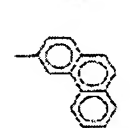


【0017】この非対称スピロ化合物は、R1、R2が異なる置換基とすることで非対称スピロ化合物単独で2種の機能を付与することができる。たとえば、R1にジフェニル基でR2がオキサジアゾール構造とすると、電子輸送性の発光材料となる。また、R1がジフェニル基でR2がジフェニルアミノ基の場合は、正孔輸送性の発光材料とすることができる。もちろん、この非対称スピロ化合物は、正孔輸送層や電子輸送層の材料として用いてもよい。

【0018】本発明で用いられるフルオレン構造のスピロ化合物のR1とR2のフェニル基や複素環基、アミノ基、オキサジアゾール基が付与された置換基の化合物の具体例を表1および表2に示す。本発明はこれに限定されるものではない。なお、R1とR2は、異なる置換基が選ばれフルオレン構造のスピロ化合物の非対称性の付与ができるのである。また、R1とR2の一方は水素、アルキル基であってもよく、この場合の他方は置換フェニル

基または複素環基の化合物を選ぶ必要がある。


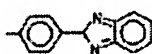





【0019】

【表1】

R	R
	
	
	
	
	
	
	
	

【0020】

【表2】

R	R
	
	
	
	

【0021】この非対称スピロ化合物を用いることで有機化合物層は、高性能化し高耐熱性にすることが可能となる。また、有機化合物層を薄くすることが可能となる。前記電界発光素子の陽極が陰極のどちらかは透明であり、これらの積層膜は透明基板上に形成されている。陽極としては、ITO、SnO₂、In₂O₃などの透明導電性酸化物やポリアニリンやポリチオフェンなどの導電性高分子薄膜も用いることができる。

【0022】上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機層は、真空蒸着法で形成するか溶液から成膜する。各層の厚みは数nmから数百nmの均一なものとする。この化合物はこれ単体で用いる以外に、高分子に分散した高分子分散型ELとしてもよい。陰極としては、一般に、Mg、Ag、Ca、Li、Al、Inなどの金属あるいはそれらの合金を用いることができる。また、陰極のAlと有機層の間にごく薄いアルカリ金属やアルカリ土類金属のフッ化物や酸化物を挿入した電極であってもよい。

【0023】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

（合成例）化1式の化合物の合成例

2-ニトロ4, 4'-ジプロモビフェニルはH. G. Denmet, E. E. Turner, J. Chem. Soc., 1926, 476の記載に基づき4, 4'-ジプロモビフェニルをニトロ化する方法で行った。但し、生成物についてはカラムクロマトで精製をおこなった。

【0024】上記で得たニトロ化合物の還元は、7~8倍グラム当量の鉄粉と1モル当量の濃塩酸を用いてエタノール

ールの還流温度で20時間反応をおこなった。粗収率は84%であった。この生成アミン化合物を3倍モルの濃塩酸と少量の水-エタノール混合物に溶解し、氷冷下に1, 1当量の亜硝酸ナトリウムと反応させてジアソニウム塩の沈殿とした。ジアソニウム塩のプロム化はSandmeyer反応により約2倍モルの臭化第1銅を加えて加水分解した。濾別、ベンゼン抽出、再結晶などの精製後2, 4, 4'-トリプロモビフェニルを得た。

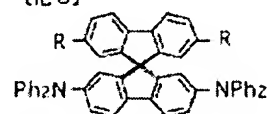
【0025】スピロ環の形成

予めキシレン中で酢酸パラジウムとトリメチルホスフィン（1：4モル比）を混ぜて触媒液を調整しておく。上記の2, 4, 4'-トリプロモビフェニルと2当量の2級アミンの1-ナフチルフェニルアミンと2, 4当量のナトリウム-メトキシドのキシレン混合物を窒素雰囲気下で上記触媒液の1モル%相当分を加えて120℃で3時間保持した。ベンゼン抽出後、常法処理をして、生成物をカラムクロマトで精製すると4, 4'-(1-ナフチルフェニルアミノ)-2-プロモビフェニル化合物を得た。

【0026】得られた4, 4'-(1-ナフチルフェニルアミノ)-2-プロモビフェニル化合物をテトラヒドロフランに溶解し0℃で1, 1当量のブチリチウム溶液を加え室温で1時間反応させてリチウム交換した後、2, 7-ビス(ジフェニルアミノ)-9-フルオレン1モル当量のベンゼン溶液に加えて還流下2~3時間保持する。後処理、乾燥して得られる粘濁物をそのまま酢酸溶液と触媒量のメタンスルホン酸と共に短時間加熱還流する。目的のフレオン骨格のスピロ化合物でR1がジフェニルアミノ、R2がフェニルナフチルアミノ基で化3式で表される非対称スピロ化合物の粗生成物が得られた（化3式中Rは1-ナフチルフェニルアミノ基を表す）。クロマトにより精製して化学構造の確認を行った。

【0027】

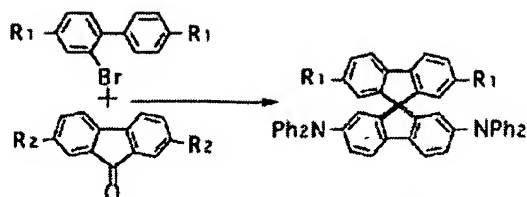
【化3】



【0028】上記の合成において、2-プロモジフェニルとフルエノンとのカップリング反応（化4式）の際に、所望の置換基をR1、R2に導入しておくことで目的とする化合物が合成できる。

【0029】

【化4】



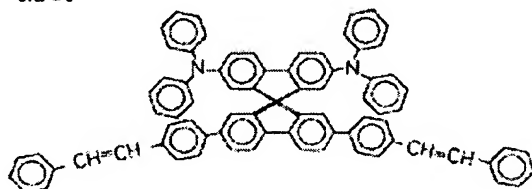
【0030】（実施例1）膜厚が1800ÅのITOが形成されているガラス基板上に、化5式で表されるスピロ化合物からなる発光層を600Å、その上に化6式で表される電子輸送材料を600Åの厚みで形成し、最後にMeAg合金電極を2000Å、真空蒸着で順次形成した。

【0031】蒸着時の真空度は 6×10^{-7} Torrであった。このようにして作製した有機電界発光素子に、1

T側にはプラス、金属側にマイナスの5Vの直流電圧を印加したところ、約50cd/m²の青色発光が得られた。この結果は化合物の化5式が正孔輸送性と発光性の両性質を有していることを示している。なお、この素子は11mA/cm²で連続駆動でも100時間以上の半減寿命を達成できた。

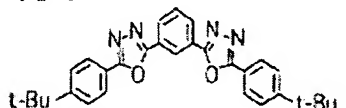
【0032】

【化5】



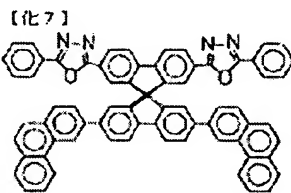
【0033】

【化6】



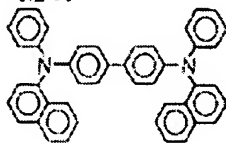
【0034】（実施例2）実施例1と同様に、ITO付きガラス基板上に正孔輸送層として化8式で表されるジアミン誘導体を600Å、次に化7式の化合物を発光層として600Å、真空蒸着法で形成した。この素子は5Vと直流電圧印加で80cd/m²の緑色発光が得られた。この結果は、化7式の化合物が電子輸送性と発光性の両性質を有していることを示している。

【0035】



【0036】

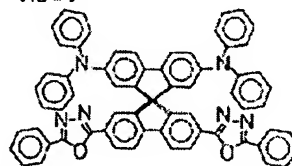
【化8】



【0037】（実施例3）実施例1と同様に、ITO付きガラス基板上に化9式の化合物を化10式のルブレノと同時に真空蒸着法で1000Å形成した。ルブレノの濃度は3%になるように両蒸着源の蒸着速度を制御した。これに金属電極としてLiFを5Å形成後にAlを1500Å形成した。5Vの直流電圧印加で20cd/m²の輝度の黄色発光が得られた。この結果は化9式の化合物が電子と正孔の両方を効率よく輸送していることを示している。

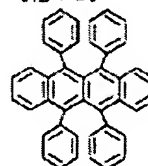
【0038】

【化9】



【0039】

【化10】

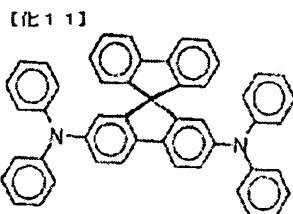


【0040】この電界発光素子は他の有機材料あるいは無機化合物の保護膜で覆うか、不活性ガスで封入するなどしてさらに素子の信頼性を高めることができる。封止

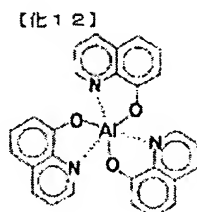
はガスだけでなくシリコン系やフッ素系の液体で封入してもよい。

(実施例4) 実施例1と同様に、ITO付きガラス基板上に正孔輸送層として非対称スピロ化合物化11式を600Å成膜し、さらにその上に発光緑色発光材料であるキノリノールアルミ錯体化12式を600Å成膜した。電極はMgAg合金電極を用いた。5Vの直流電圧印加で100cd/m²の緑色発光が得られた。この結果、トリフェニルジアミン(TPD)を用いた素子よりも輝度が高く、且つ10mA/cm²での連続駆動での寿命も改善され、500時間を達成できた。これは化11式の化合物のガラス転移温度が110℃と従来のTPDよりもかなり高いことに由来する。

【0041】



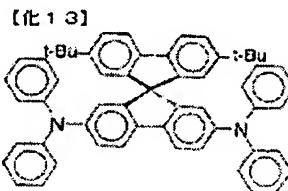
【0042】



【0043】 (実施例5) 実施例1と同様に、ITO付

きガラス基板上に正孔輸送層として非対称スピロ化合物化13式を600Å成膜し、さらにその上に発光緑色発光材料であるキノリノールアルミ錯体化12式を600Å成膜した。電極はMgAg合金電極を用いた。5Vの直流電圧印加で120cd/m²の緑色発光が得られた。この結果、トリフェニルジアミン(TPD)を用いた素子よりも輝度が高く、且つ10mA/cm²での連続駆動での寿命も改善され、600時間を達成できた。これは化13式の化合物のガラス転移温度が121℃であった。

【0044】



【0045】

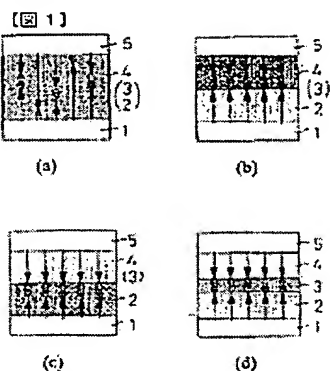
【発明の効果】 本発明の有機電界発光素子は、有機化合物層に非対称性のスピロ化合物を有するので、電子輸送性と正孔輸送性、電子輸送性と発光性、正孔輸送性と発光性などの2つの特性を有するので高効率化した有機化合物層が形成できる。さらに、これらの有機化合物はガラス転移温度が高いので素子の耐熱性の向上も図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有機電界発光素子の有機化合物層の代表的な4つの構成の概念図をa、b、c、dに示す。

【符号の説明】

1 陽極、2 正孔輸送層、3 電子輸送層、4 発光層、5 陰極



【手続補正書】

【提出日】平成10年4月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

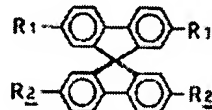
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極とこれらに挟持された一層または複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が下

記の化1式の一般式で表されるフルオレン骨格を持つ非対称スピロ化合物を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6
H05B 33/22

識別記号

F I
H05B 33/22

D

(72)発明者 木村 真
愛知県名古屋市中区八百島2-401

(72)発明者 井上 新一朗
愛知県一宮市野口2-1-12